

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10223255 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 08 . 98**

(51) Int. Cl. **H01M 10/38**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **09021587**

(22) Date of filing: **04 . 02 . 97**

(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **SHIMAZU KENJI**

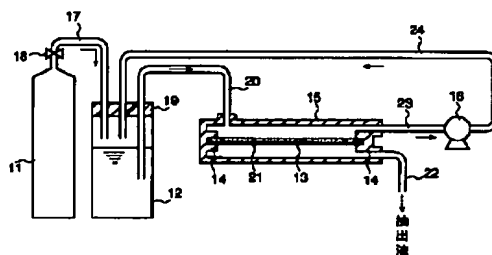
(54) **MANUFACTURE OF POLYMER ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the manufacturing method of a polymer electrolyte secondary battery, capable of reducing the amount of an extracting solvent used and removing a plasticizer in a short time.

**SOLUTION:** A manufacturing method contains a process for producing a stacked material 21, containing a positive electrode not impregnated with an electrolyte, a negative electrode not impregnated with an electrolyte, a separator sheet not impregnated with an electrolyte arranged between the positive electrode and the negative electrode, a process for removing a plasticizer in the stacked material 21 by placing the stacked material 21 on a supporting filter 13, immersing the stacked material 21 in an extracting solvent, and increasing the pressure in the upper part from the supporting filter 13 higher than the pressure in the lower part from the supporting filter 13, and a process for impregnating a non-aqueous electrolyte into the stacked material 21.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-223255

(43)公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/38  
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/38  
10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-21587

(22)出願日 平成9年(1997) 2月4日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 島津 健児

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

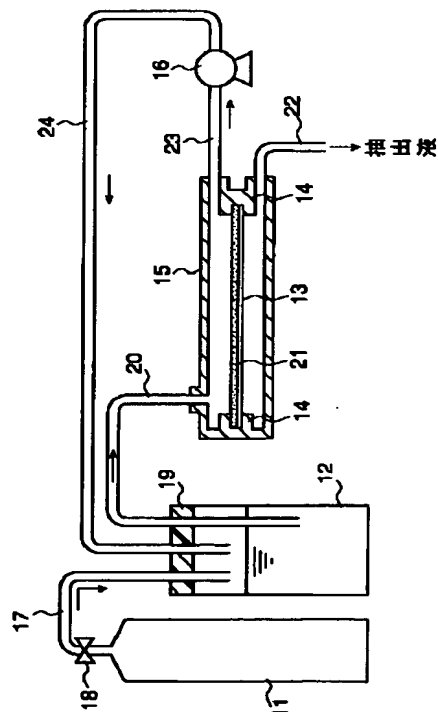
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 抽出溶媒の使用量を削減することができ、かつ短時間で可塑剤を除去することが可能なポリマー電解質二次電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 電解液未含浸の正極と、電解液未含浸の負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された電解液未含浸のセパレータシートとを含む積層物21を作製する工程と、前記積層物21を支持フィルター13に載置した後、前記積層物21を抽出溶媒に浸漬した状態で前記支持フィルター13より上方の圧力を前記フィルター13より下方の圧力に比べて高くすることによって前記積層物中の前記可塑剤を除去する工程と、前記積層物中に非水電解液を含浸させる工程とを具備することを特徴とするポリマー電解質二次電池の製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及び可塑剤を含む電解液未含浸の正極と、非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及び可塑剤を含む電解液未含浸の負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された非水電解液を保持するためのポリマー及び可塑剤を含む電解液未含浸のセパレータシートとを含む積層物を作製する工程と、前記積層物を支持フィルターに載置した後、前記積層物を抽出溶媒に浸漬した状態で前記支持フィルターより上方の圧力を前記フィルターより下方の圧力に比べて高くすることによって前記積層物中の前記可塑剤を除去する工程と、前記積層物中に非水電解液を含浸させる工程とを具備することを特徴とするポリマー電解質二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、可塑剤除去工程を改良したポリマー電解質二次電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質として含む懸濁液が塗布された集電体からなる正極と非水電解液を具備した非水電解質二次電池が知られている。

【0003】 また、負極に、例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含む懸濁液が塗布された集電体を用いた非水電解質二次電池が提案されている。前記二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】 一方、正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能なリチウムインターカレーション電池、つまりポリマー電解質二次電池が知られている。このような電池は、例えば、以下に説明する方法で製造される。まず、DBP（フタル酸ジブチル）のような後から除去することができる可塑剤と、ビニリデンフロライド〔VdF〕とヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕の共重合体を溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形して非水電解液未含浸のセパレータシートを作製する。一方、活物質と、前記可塑剤と、VdF-HFP共重合体とを溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形し、得られたシートを集電体に積層す

ることにより非水電解液未含浸の正極を作製する。また、前記可塑剤と、前記VdF-HFP共重合体と、リチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素質材料とを溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形し、得られたシートを集電体に積層することにより非水電解液未含浸の負極を作製する。得られた正極、セパレータシート、負極をこの順番に積層した後、これらを例えば熱圧着により一体化させる。ひきつづき、積層物中の可塑剤を除去した後、非水電解液を含浸させることにより前記電池を製造する。

【0005】 前述した方法において、前記可塑剤は、前記VdF-HFP共重合体間の分子間力を弱め、熱圧着の際に各シートを溶融させる働きがある。このため、前記可塑剤が存在することによって、正極、セパレータシート及び負極を熱圧着で一体化させることが可能である。また、前記積層物から前記可塑剤を除去すると、前記積層物中に可塑剤除去分に相当する空間が形成される。従って、可塑剤除去後、前記積層物に非水電解液を含浸させると、非水電解液が前記VdF-HFP共重合体及び前記空間によって保持されるため、可塑剤を使用しない場合に比べて非水電解液含浸量を増加させることが可能である。

【0006】 ところで、可塑剤を除去する方法として、以下に説明するバッチ式及びフロー式が知られている。

## (1) バッチ式

積層物をメタノールのような有機溶媒に浸漬し、静置する操作を繰り返すことにより積層物中の可塑剤を除去する方法である。

## 【0007】 (2) フロー式

一方側から有機溶媒を注入し、かつ他方側から前記有機溶媒を排出する構成の洗浄槽内に積層物を浸漬することにより積層物中の可塑剤を除去する方法である。

【0008】 しかしながら、このような方法は、積層物中の可塑剤を完全に除去するのに長時間を要し、しかも有機溶媒の使用量が多いため、大量生産に不向きである。また、量産性を考慮して除去工程を短時間で打ち切ると、前記積層物中に可塑剤が残留し、このような積層物から作製された二次電池は、初期充電の際に残存可塑剤の分解反応が生じるため、放電容量が低下するという問題点がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、抽出溶媒の使用量を削減することができ、かつ短時間で可塑剤を除去することが可能なポリマー電解質二次電池の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るポリマー電解質二次電池の製造方法は、非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及び可塑剤を含む電解液未含浸の正極と、非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及

び可塑剤を含む電解液未含浸の負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された非水電解液を保持するためのポリマー及び可塑剤を含む電解液未含浸のセパレータシートとを含む積層物を作製する工程と、前記積層物を支持フィルターに載置した後、前記積層物を抽出溶媒に浸漬した状態で前記支持フィルターより上方の圧力を前記フィルターより下方の圧力に比べて高くすることによって前記積層物中の前記可塑剤を除去する工程と、前記積層物中に非水電解液を含浸させる工程とを具備することを特徴とするものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るポリマー電解質二次電池の製造方法について説明する。

(1) 非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及び可塑剤を含む非水電解液未含浸の正極と、非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及び可塑剤を含む非水電解液未含浸の負極の間に、非水電解液を保持するためのポリマー及び可塑剤を含む非水電解液未含浸のセパレータシートを介在し、例えば熱圧着により一体化する工程。

【0012】前記正極、負極及びセパレータシートについて説明する。

(非水電解液未含浸の正極) この正極は、非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及び可塑剤を含む非水電解液未含浸の正極シートが集電体に担持されたものから形成される。

【0013】前記活物質としては、種々の酸化物(例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えば  $\text{LiNiO}_2$  などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば  $\text{LiCoO}_2$  などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど)や、カルコゲン化合物(例えば、二硫化チタン、二硫化モリブテンなど)等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0014】前記非水電解液を保持するためのポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体等を用いることができる。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0015】前記正極シートに含まれる可塑剤は、前記非水電解液を保持するためのポリマーとの相溶性に優れ、前記正極シートに柔軟性を付与することができ、熱圧着の際には前記シートを溶融させることができ、かつ除去が容易に行えるという4つの性質を有しているもの

が良い。前記可塑剤としては、例えばアジピン酸ジオクチル(DOA)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジメチル(DMP)、セバシン酸ジオクチル(DOS)等を挙げることができる。前記可塑剤には、前記種類のものから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0016】前記正極の集電体としては、例えばアルミニウム箔、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製エキスパンドメタル、アルミニウム製パンチドメタル等を用いることができる。

【0017】前記正極シートは、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック(例えばアセチレンブラックなど)、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0018】前記正極は、例えば、以下に説明する方法により作製することができる。すなわち、前記活物質、前記非水電解液を保持するためのポリマー及び前記導電材料をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより正極シート作製する。得られた正極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより前記正極を作製する。

【0019】(非水電解液未含浸の負極) この負極は、非水電解液を保持するためのポリマー、活物質及び可塑剤を含む非水電解液未含浸の負極シートが集電体に担持されたものから形成される。

【0020】前記活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物(例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、500℃~3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0021】前記非水電解液を保持するためのポリマー及び可塑剤としては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。前記負極の集電体としては、例えば銅箔、銅製メッシュ、銅製エキスパンドメタル、銅製パンチドメタル等を用いることができる。

【0022】なお、前記負極シートは、人造グラファイト、天然グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ニッケル粉末、ポリフェニレン誘導体等の導電性材料、オレフィン系ポリマーや炭素繊維等のフィラーを含むことを許容する。

【0023】前記負極は、例えば、以下に説明する方法により作製することができる。すなわち、前記非水電解

液を保持するためのポリマー、前記可塑剤および前記活物質をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより負極シート作製する。得られた負極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより前記負極を作製する。

【0024】（非水電解液未含浸のセパレータシート）このセパレータシートは、非水電解液を保持するためのポリマー及び可塑剤を含む。

【0025】前記非水電解液を保持するためのポリマー及び可塑剤としては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。前記セパレータシートは、強度を更に向上させる観点から、酸化珪素粉末のような無機フィラーを添加しても良い。

【0026】前記セパレータシートは、例えば、前記非水電解液を保持するためのポリマー、前記可塑剤及び前記無機フィラーをアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより作製することができる。

【0027】（2）前記積層物を支持フィルターに載置した後、前記積層物を抽出溶媒に含浸した状態で前記支持フィルターより上方の圧力を前記フィルターより下方の圧力に比べて高くすることによって前記積層物中の前記可塑剤を前記溶媒に抽出し、除去する工程。

【0028】このような工程は、例えば、以下に説明する（a）、（b）の方法によって行うことができる。

（a）前記積層物を支持フィルターに載置した後、前記積層物の一部または全部を抽出溶媒に浸漬する。このような積層物に上方から加圧された抽出溶媒を注入することによって前記積層物を抽出溶媒に浸漬した状態で前記支持フィルターより上方の圧力をこのフィルターの下方に比べて高くし、前記積層物中の可塑剤を前記抽出溶媒に抽出させる。

【0029】このような方法によれば、前記積層物に抽出溶媒を補充しつつ前記積層物を加圧することができるため、可塑剤が溶解された廃液を速やかに前記支持フィルターの孔から下方に流出させることができ、積層物における抽出溶媒と廃液との交換を速やかに、かつ確実に行うことができる。また、加圧によって可塑剤の抽出溶媒への溶解を促進することができる。従って、積層物中の可塑剤の抽出速度を高めることができるため、可塑剤の除去率を高めることができ、抽出時間を短縮することができる。また、前記積層物に新しい抽出溶媒を補充しながら抽出が行えるため、抽出操作を連続的に行うことができる。なお、加圧された抽出溶媒を積層物に注入する際に、前記支持フィルターより下方を減圧すると、前記積層物に加わる圧力をより均一に、かつより高くすることができるため、可塑剤除去率の更なる向上と抽出時間のさらなる短縮とを達成することができる。

【0030】前記支持フィルターとしては、例えば、ガラスフィルターを用いることができる。前記抽出溶媒と

しては、例えば、メタノールのようなアルコール、エーテル類を挙げることができる。

【0031】前記抽出溶媒は、例えば、気体によって加圧することができる。前記気体としては、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスのような不活性ガスを挙げることができる。また、2種類以上の不活性ガスを混合して用いても良い。

【0032】前記抽出溶媒に加える圧力は、10kPa～500kPaの範囲にすると良い。これは次のような理由によるものである。前記圧力を10kPa未満にすると、抽出時間を大量生産を可能にする程に短縮することが困難になる恐れがある。一方、前記圧力が500kPaを越えると、前記積層物中のポリマー部が圧密化され、非水電解液の含浸量を低下させる恐れがある。

【0033】抽出溶媒への可塑剤の溶解速度をより向上させる観点から、前述した溶媒抽出を行う雰囲気温度を30℃～50℃に加温すると良い。前記雰囲気温度を30℃未満にすると、加温による溶解速度向上の効果が得られなくなる恐れがある。一方、前記雰囲気温度が50℃を越えると、前記積層物中のポリマー部に熱履歴を与え、非水電解液を保持する空間を減少させ、含浸量を低下させる恐れがある。

【0034】（b）前記積層物を支持フィルターに載置した後、前記積層物を前記積層物の高さ以上の抽出溶媒中に浸漬する。この抽出溶媒を例えばシリンダ等によって加圧することによって前記積層物を抽出溶媒に浸漬した状態で前記支持フィルターより上方の圧力をこのフィルターの下方に比べて高くし、前記積層物中の可塑剤を前記抽出溶媒に抽出させる。

【0035】このような方法によれば、前記積層物に前記抽出溶媒を補充しつつ前記積層物を加圧することができるため、可塑剤の抽出速度を向上することができ、抽出時間を短縮することができる。また、前記抽出溶媒を加圧する際に前記前記支持フィルターより下方を減圧すると、前記積層物に加わる圧力をより均一に、かつより高くすることができるため、可塑剤除去率の更なる向上と抽出時間のさらなる短縮とを達成することができる。

【0036】（3）前記積層物に非水電解液を含浸させることにより高分子電解質電池を製造する。前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0037】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶

媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0038】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、ホウ四フッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化砒素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ピストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ] 等のリチウム塩を挙げることができる。

【0039】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.2\text{mol/l} \sim 2\text{mol/l}$ とすることが望ましい。以上説明した本発明に係わるポリマー電解質二次電池の製造方法によれば、非水電解液が未含浸の正極、負極及び電解質層を備えた積層物から可塑剤を除去する工程は、前記積層物を支持フィルターに載置した後、前記積層物を抽出溶媒に浸漬した状態で前記支持フィルターより上方の圧力を前記フィルターより下方の圧力に比べて高くすることにより行われるため、前記積層物に新たな抽出溶媒を補充しつつ、前記積層物を加圧することができる。前記積層物を加圧することによって、可塑剤の抽出溶媒への溶解速度を高めることができる。また、可塑剤が溶解された抽出溶媒（廃液）を速やかに前記フィルターの孔から下方に流出させることができるため、前記積層物における抽出溶媒と廃液との交換を速やかに、かつ確実に行うことができる。その結果、前記積層物中の可塑剤の抽出速度を高めることができるため、可塑剤の除去率を向上することができ、かつ抽出時間の短縮を図ることができ、短時間の抽出でも高い放電容量を実現することができる。また、抽出に使用する溶媒量を低減することができる。従って、本発明の製造方法によれば、実用的な放電容量を有する二次電池を低コストで大量生産することが可能になる。

#### 【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

##### （実施例1）

<正極の作製>活物質として組成式が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウムマンガン複合酸化物と、カーボンブラックと、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン ( $\text{VdF-HFP}$ ) の共重合体粉末と、可塑剤 {フタル酸ジブチル ( $\text{DBP}$ ) } をアセトン中で混合し、ペーストを調製した。なお、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{VdF-HFP}$  の共重合体、カーボンブラック及び可塑剤の配合比 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  :  $\text{VdF-HFP}$  の共重合体 : カーボンブラック : 可塑剤) は、56重量% : 17重量% : 5重量% : 22重量%にした。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム) 上に、厚さが  $100\mu\text{m}$ 、幅が  $200\text{mm}$  となるように塗布し、シート化し、 $300\text{mm}$  の長さに切り出し、正極

シートを作製した。得られたシートをアルミニウム製エキスパンドメタルからなる集電体の両面にリード部を形成するための端部を除いて熱ロールで加熱圧着し、シート未接着の集電体端部を打ち抜くことにより帯状リードを形成し、非水電解液が未含浸の正極を作製した。

【0041】<負極の作製>活物質としてメソフェーズピッチ炭素繊維と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン ( $\text{VdF-HFP}$ ) の共重合体粉末と、可塑剤 {フタル酸ジブチル ( $\text{DBP}$ ) } とをアセトン中で混合し、ペーストを調製した。なお、炭素繊維、 $\text{VdF-HFP}$  の共重合体及び可塑剤の配合比 (炭素繊維 :  $\text{VdF-HFP}$  の共重合体 : 可塑剤) は、58重量% : 17重量% : 25重量%にした。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム) 上に、厚さが  $100\mu\text{m}$ 、幅が  $200\text{mm}$  となるように塗布し、シート化し、 $300\text{mm}$  の長さに切り出し、負極シートを作製した。得られた負極シートを銅製エキスパンドメタルからなる集電体の両面にリード部を形成するための端部を除いて熱ロールで加熱圧着し、シート未接着の集電体端部を打ち抜くことにより帯状リードを形成し、非水電解液が未含浸の負極を作製した。

【0042】<セパレータシートの作製>酸化珪素粉末を33.3重量部と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン ( $\text{VdF-HFP}$ ) の共重合体粉末を22.2重量部と、可塑剤 {フタル酸ジブチル ( $\text{DBP}$ ) } 44.5重量部とをアセトン中で混合し、ペースト状にした。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム) 上に、厚さが  $100\mu\text{m}$ 、幅が  $200\text{mm}$  となるように塗布し、シート化し、 $300\text{mm}$  の長さに切り出し、非水電解液が未含浸のセパレータシートを作製した。

【0043】<非水電解液の調製>エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) が体積比で2 : 1の割合で混合された非水溶媒に電解質としての  $\text{LiPF}_6$  をその濃度が  $1\text{mol/l}$  になるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0044】<電池の組み立て>前記正極を2枚と前記負極を1枚と前記セパレータシートを2枚用意し、前記正極と前記負極をその間に前記セパレータシートを介在させながら交互に積層し、これらを  $130^\circ\text{C}$  に加熱した剛性ロールにて加熱圧着し、図1に示すような積層物を作製した。

【0045】すなわち、電解液未含浸の負極1の両面には、電解液未含浸のセパレータシート2が配置されている。各セパレータシート2の外側の面には、電解液未含浸の正極3が積層されている。なお、前記負極1は、リード部4を有する (積層物の奥側に位置する) 集電体5の両面に負極シート6が担持された構造を有する。前記正極3は、リード部7を有する (積層物の手前に位置する) 集電体8の両面に正極シート9が担持された構造を

有する。

【0046】このような積層物を図2に示すような抽出装置に収容した。すなわち、前記抽出装置は、不活性ガス供給源としての窒素ガスボンベ11と、抽出溶媒としてメタノールが収容されたタンク12と、支持フィルターとしてのガラスフィルター13（平均孔径 $5\mu\text{m}$ 、気孔率60%）と、前記積層物及び前記ガラスフィルター13を挾持するための挾持手段14が内側面に形成された矩形の容器15と、吸引ポンプ16とを備える。窒素ガス供給管17は、一端がバルブ18を介して前記ガスボンベ11に接続され、かつ他端が前記タンク12に取付けられた蓋体19を貫通し、前記タンク12内の上方に配置されている（メタノール中に浸漬しない）。メタノール供給管20は、一端が前記タンク12内のメタノール中に浸漬され、かつ他端が前記容器15の上面に接続されている。前記積層物21は、前記ガラスフィルター13上に載置されている。前記積層物21及び前記ガラスフィルター13は、周縁が前記容器15の前記挾持手段14によって挾持されている。抽出液を排出するための排出管22は、前記容器15の下部側面に形成されている。前記吸引ポンプ16は、2本の吸引管23、24を有する。前記吸引管23は、前記容器15の上部側面に接続されている。一方、前記吸引管24は、前記タンク12の蓋体19を貫通し、前記タンク12内の上方に配置されている（メタノール中に浸漬しない）。

【0047】このような装置を用い、以下に説明するような方法で前記積層物中の可塑剤の除去を行った。前記装置の前記容器15内の温度は $40^{\circ}\text{C}$ に保持した。前記吸引ポンプ16によって前記容器15内のフィルター13より上部の空間を減圧し、前記タンク12内のメタノールを前記供給管20を通して前記容器15内の積層物21に注入した。前記容器15内は前記フィルター13により仕切られているため、メタノールは前記フィルター13より下部の空間にはほとんど収容されず、大部分が前記フィルター13より上部の空間に収容された。前記積層物21の上面にメタノールが被った前記吸引ポンプ16を弱めてメタノールの供給を停止した。前記ガスボンベ11の前記バルブ18を開放し、前記ガス供給管17を通して前記タンク12内に窒素ガスを供給し、前記タンク12内のメタノールに $200\text{kPa}$ の圧力を加えた。この圧力によって前記タンク12内のメタノールは前記供給管20を通して前記容器15内の積層物21に注入されるため、前記積層物21をメタノールに浸漬した状態で前記フィルター13より上方の圧力をこのフィルターの下方に比べて高くすることができる。その結果、前記積層物21に新たなメタノールを補充しつつ前記積層物21を加圧することができるため、前記DBPが溶解されたメタノールを速やかに前記フィルター1\*

\*3の孔から下方に流出させることができ、積層物21中のメタノール廃液を新しいメタノールに速やかに、かつ確実に交換することができる。また、加圧されることによって前記積層物21中のDBPのメタノールへの溶解を促進することができる。その結果、積層物21のDBPの抽出速度を向上することができる。なお、前記フィルター13から排出されたメタノール廃液は、前記排出管22から前記容器15の外部に放出される。前記排出管22から放出される抽出液中のガスクロマトグラフィー（検出器；FID）によるDBPの濃度が $20\text{mg/l}$ 以下になった時点で前記ガスボンベ11のバルブ18を閉じ、前記吸引ポンプ16を停止し、前記容器15内から前記積層物21を取り出した。なお、可塑剤の抽出に要した時間（前記バルブ18を開放してから抽出液中のガスクロマトグラフィーによるDBPの濃度が $20\text{mg/l}$ 以下になるまでに掛った時間）は、20分だった。

【0048】ひきつづき、前記積層物を乾燥させ、前記組成の非水電解液に浸漬することにより前記積層物への電解液の含浸を行い、これをラミネートフィルム内に密封することにより理論容量が $110\text{mAh}$ のポリマー電解質二次電池（素電池）を製造した。

【0049】（実施例2）前述した抽出装置を用いる可塑剤の除去工程に際し、前記容器15内の温度を $25^{\circ}\text{C}$ に保持し、可塑剤抽出時間を20分間に設定すること以外は、実施例1と同様な方法により理論容量が $110\text{mAh}$ のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0050】（比較例）実施例1と同様な正極と実施例1と同様な負極との間に実施例1と同様なセパレータシートを介在し、これらを実施例1と同様にして加熱圧着し、積層物を作製した。 $25^{\circ}\text{C}$ 雰囲気において、このような積層物を $500\text{cc}$ のビーカーに収容し、そこに $150\text{cc}$ のメタノールを注入し、10分間静置した。その後、前記ビーカー内のメタノールを新しいものに取り替え、再び10分間静置した。このような操作を合計浸漬時間が実施例1の抽出時間と同じになるまで行った。ひきつづき、乾燥し、実施例1と同様な組成の非水電解液に浸漬することにより前記積層物への電解液の含浸を行い、これをラミネートフィルム内に密封することにより理論容量が $110\text{mAh}$ の高分子電解質電池を製造した。

【0051】実施例1～2及び比較例の二次電池について、 $0.5\text{C}$ の定電流で $4.5\text{V}$ まで充電した後、 $0.5\text{C}$ の定電流で $2.8\text{V}$ まで放電した際の放電容量を測定し、その結果を下記表1に示す。また、DBPの抽出に要した時間を下記表1に示す。

【0052】

表1

抽出時間

放電容量

11

実施例 1	20分
実施例 2	20分
比較例	20分

表 1 から明らかなように、積層物を抽出溶媒に浸漬した状態で支持フィルターより上方の圧力を前記フィルターより下方に比べて高くする方法により可塑剤を除去する実施例 1、2 の二次電池は、浸漬法により可塑剤を除去する比較例の二次電池に比べて放電容量が高いことがわかる。また、比較例の浸漬法によると、抽出液中のガスクロマトグラフィーによる DBP の濃度が 20 mg/l

以下になるまでに 1.5 時間掛った。従って、実施例 1、2 の方法によると、抽出時間を大幅に短縮できることが明瞭である。

【0053】なお、前述した実施例の抽出装置は、前記排出管 22 に吸引ポンプを取り付けても良い。前述した実施例の抽出工程において、不活性ガスにより加圧されたメタノールを積層物に注入する際に前記吸引ポンプを作動させることによって、前記容器内のフィルターより下部の空間を減圧することができるため、前記積層物に加わる圧力を増加させることができる。従って、抽出時 \* 20

100 (mAh)
70 (mAh)
60 (mAh)

\* 間をさらに短縮することができる。

#### 【0054】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、積層物中の可塑剤を溶媒を用いて抽出する際の溶媒使用量と抽出時間を低減することができ、放電容量が高いポリマー電解質二次電池を効率良く、かつ低コストで製造することが可能なポリマー電解質二次電池の製造方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

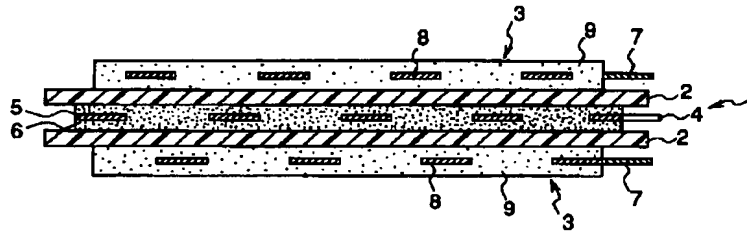
【図 1】本発明に係る実施例の方法で製造された高分子電解質電池の発電要素を示す断面図。

【図 2】本発明に係る実施例で用いられる抽出装置を示す断面図。

#### 【符号の説明】

11…窒素ガスタンク、12…メタノールタンク、13…ガラスフィルター、15…容器、16…吸引ポンプ、21…積層物。

【図 1】



【図 2】

